Ueber die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf die Halogenide des Selens

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Artur Willing
aus Löwenberg i. Schles.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Marburg i. H.
Chr. Schaaf, Spezialdruckerei für Dissertationen.
1914.

Von der philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 30. Juli 1914.

Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. v. Auwers.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

Bei einer grossen Anzahl sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen ist es gelungen, an Stelle des Sauerstoffs Schwefel einzuführen. So hat man z. B. in den Aethern den Sauerstoff durch Schwefel ersetzt und ist zu Thioaethern gelangt. In gleicher Weise leiten sich von den Alkoholen durch Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel die Thioalkohole oder Merkaptane ab. Da nun im periodischen System Schwefel und Selen einander nahe stehen, so war zu erwarten, daß auch an Stelle von Schwefel Selen in Verbindungen dieser Art eintreten könne.

Der erste, der Versuche in dieser Richtung anstellte, war Löwig[1]). Es gelang ihm im Jahre 1836 organische Reste an Selen zu binden. Er ging dabei von trockenem Selenkalium und Oxalsäuremethylester aus und stellte daraus durch Destillation Selenmethyl, $Se(CH_3)_2$, dar.

Lange Zeit blieb die von Löwig gefundene Methode, organische Selenverbindungen herzustellen, die einzige; nur für die Gewinnung des Selenkaliums und für die Einwirkung desselben auf verschiedene organische Verbindungen wurden neue Vorschriften angegeben.

---

1) Pogg. Ann. 37, 552.

So änderte C. A. Joy [1]) die Darstellung des Selenkaliums zunächst in der Weise ab, dass er auf Kalilauge Selenwasserstoff einwirken liess. Das erhaltene Produkt brachte er mit äthylschwefelsaurem Kalium zusammen und gelangte so zu Selenäthyl $Se(C_2H_5)_2$.

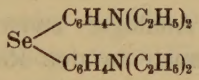
Zu gleichen Resultaten führten die Versuche von F. Wöhler und J. Dean [2]). Sie gingen zur Gewinnung des Selenkaliums von Kaliumselenit aus und unterwarfen es der Reduktion durch glühende Kohle. Auf das Reduktionsprodukt liessen sie methylschwefelsaures Baryum einwirken, um auf diese Weise Methylselenid zu erhalten. Sie gelangten jedoch auf diesem Wege nicht zu dem gewünschten Produkt, da die Reduktion des Kaliumselenits durch Kohle hauptsächlich Mehrfach-Selenkalium liefert, wie Rathke [3]) gezeigt hat, während Einfach-Selenkalium nur in ganz geringen Mengen entsteht. Daher war auch das erhaltene organische Selenderivat kein Monoselenid, sondern ein Diselenid, dem die Formel $Se_2(CH_3)_2$ zukommt.

Eine weitere Modifikation der Methode zur Einführung von Selen in organische Verbindungen, die von Rathke [4]) angegeben wurde, und bei der das Selen als Phosphorpentaselenid angewandt wurde, kommt im Grunde genommen auf die vom Selenkalium ausgehenden Methoden hinaus. Der Forscher stellte zunächst Phosphorpentaselenid dar, indem er

1) Ann. 86, 36.
2) Ann. 97, 5.
3) Ann. 152, 211.
4) Ann. 152, 210.

eine Mischung von Selen und amorphem Phosphor (im Verhältnis von 2 Atomen Phosphor zu 5 Atomen Selen) erhitzte. Das Reaktionsprodukt destillierte er in einer Retorte mit einer Lösung von starker Natronlauge und äthylschwefelsaurem Kalium. So gelang es ihm, als Hauptprodukt Aethylselenid, $Se(C_2H_5)_2$, darzustellen, während als Nebenprodukt Aethyldiselenid, $Se_2(C_2H_5)_2$, entstand. Jackson[1]) erhielt auf dieselbe Weise Methylselenid $Se(CH_3)_2$, Benzylmonoselenid $Se(C_7H_7)_2$ und Benzyldiselenid $Se_2(C_7H_7)_2$.

Völlig neue Wege zur Gewinnung organischer Selenverbindungen eröffneten sich, als Michaelis und Godchaux[2]) das Chlorid der selenigen Säure zur Synthese heranzogen. Sie versuchten Selenylchlorid mit tertiären Aminen zu kondensieren und sie erhielten dabei tatsächlich die erwarteten Selenderivate. So gab Selenylchlorid und Diaethylanilin das Selendiäthylanilin.



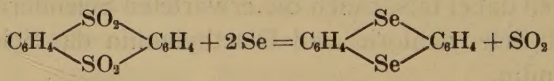
Während bis dahin alle Versuche von anorganischen Selenverbindungen ausgegangen waren und während die bis dahin erhaltenen Verbindungen meist ihre Entstehung der doppelten Umsetzung zwischen Selenkalium und Halogenalkylen verdankten, gelangten Krafft und Vorster[3]) gelegentlich anderer Versuche in der Schwefelreihe zu Resultaten, aus

1) Ann. 179, 1.
2) Ber. 24, 765.
3) Ber. 26, 2813.

denen sich für die Darstellung von Selenverbindungen neue Möglichkeiten ergaben. Als sie Sulfobenzid $SO_2(C_6H_5)_2$ mit Schwefel in einer Retorte erhitzten, erhielten sie Phenylsulfid $S(C_6H_5)_2$ und schweflige Säure. Auf ganz analoge Weise stellten sie aus Diphenylsulfon durch Schmelzen mit Selen und nachherige Destillation das Diphenylselenid dar, gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 + Se = C_6H_5 \cdot Se \cdot C_6H_5 + SO_2$$

In derselben Richtung arbeiteten Krafft und Kaschau[1]). Ihnen gelang es ebenfalls Selen gegen Schwefel auszutauschen, indem sie Thianthrendisulfon mit Selen in einer Kohlendioxydatmosphäre erhitzten. Unter Entwicklung von schwefliger Säure entstand Selenanthren nach der Gleichung:



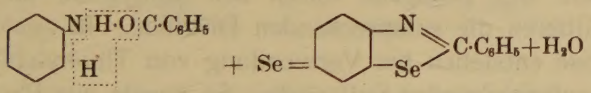
Die weitgehende Analogie zwischen Schwefel und Selen zeigt sich auch in den Resultaten, die durch die Untersuchungen von Gattermann und Hausknecht[2]) und von Thurnauer[3]) erhalten worden sind. Diese Forscher fanden, dass mit Hilfe der Sandmeyer'schen Reaktion Aminogruppen durch den Rhodanrest ersetzt werden können. Sie stellten in der bekannten Weise durch Einwirkung von Natriumnitrit auf schwefelsaures Anilin das Diazobenzolsulfat

---

1) Ber. 29, 443.
2) Ber. 23, 738.
3) Ber. 23, 769.

dar und versetzten es bei Gegenwart von Kupferrhodanür mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Rhodankalium. Nach beendigter Reaktion wurde das entstandene Rhodanphenyl mit Wasserdämpfen übergetrieben. Unter Einhaltung derselben Reaktionsbedingungen gelangte Thurnauer zu Homologen des Rhodanphenyls. So stellte er aus Toluidin die entsprechenden Tolylrhodanide, nämlich Para- und Orthotolyrhodanid, dar. In neuerer Zeit gelang es Hugo Bauer[1]) den Selencyanrest des Selencyankaliums nach derselben Methode über die Diazoverbindungen einzuführen. Er diazotierte o-Nitranilin, brachte es mit Selencyankalium in Reaktion und gelangte so zu dem o-Nitrophenylselencyanid.

Im Anschluss an die Arbeiten von A. W. Hofmann[2]) haben in neuester Zeit Fromm und Martin[3]) weitere Methoden zur Darstellung von Selenderivaten gefunden. Unter ähnlichen Bedingungen wie sie Hofmann anwandte, der beim Kochen von Schwefel mit Säureaniliden unter Austritt von Wasser Thiazole erhielt, gelang es ihnen, durch Einwirkung von Selen auf Benzanilid Phenylbenzoselenazol zu erhalten:



Ferner fanden sie einen neuen Weg zur Darstellung des schon bekannten Benzyldiselenids

1) Ber. 46, 92.
2) Ber. 12, 2359; 13, 1223; 20, 2259.
3) Ann. 401, 177.

$(C_7H_7)_2Se_2$ durch die Beobachtung, dass sich pulverisiertes Selen in Aetzalkalien oder in Schwefelnatrium leicht auflöst. Sie versetzten eine solche Lösung von Selen in Aetzalkalien oder Schwefelnatrium mit der auf Diselenid berechneten Menge Benzylchlorid und schüttelten das Reaktionsgemisch mehrere Stunden auf der Schüttelmaschine; dabei schied sich das Dibenzyldiselenid direkt ab.

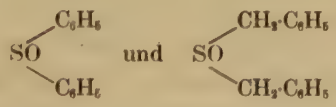
Schliesslich haben Wuyts und Cosyns[1]) die ausserordentliche Reaktionsfähigkeit der Organomagnesiumverbindungen mit Schwefel und Selen in elementarem Zustande zur Darstellung von organischen Selenderivaten benutzt. Sie behandelten Schwefel und Selen mit Phenyl- und α-Naphtylmagnesiumbromid und erhielten bei dieser Reaktion Thiophenol und Phenyldisulfid und in ganz analoger Weise Thionaphtol und Naphthyldisulfid. Beim Selen entstanden die entsprechenden Selenide sowie Selenophenol und Selenonaphtol.

Lässt man an Stelle des freien Schwefels sein Chlorid auf Organomagnesiumverbindungen einwirken, wie dies W. Strecker[2]) versucht hat, so gelingt der Ersatz des Halogens durch den Alphylrest, und es resultieren die entsprechenden Disulfide. In analoger Weise entstehen bei Verwendung von Thionylchlorid die entsprechenden Sulfoxyde. So wurde aus Phenylmagnesiumbromid und Schwefelchlorür Phenyldisulfid $(C_6H_5)_2S_2$ erhalten. Ferner entstanden in glatter Reaktion aus Thionylchlorid und Phenylmagnesiumbro-

---

1) Bull. chim. (3) 29, 761.
2) Ber. 43, 1131.

mid bezw. Benzylmagnesiumbromid die entsprechenden Sulfoxyde, nämlich:



Da es interessant schien, zu untersuchen, ob das Selenchlorür und das Selenylchlorid das gleiche Verhalten gegen die Organomagnesiumverbindungen zeigen würden, habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen ich Selenchlorür und Selenylchlorid auf Phenyl- und Benzylmagnesiumchlorid einwirken liess.

Zunächst wurde versucht Selenchlorür mit Phenylmagnesiumbromid in Reaktion zu bringen. Bei diesem Versuche liess sich die Bildung von Phenyldiselenid erwarten, ganz analog dem Reaktionsverlauf der bei Schwefelchlorür und Phenylmagnesiumbromid beobachtet worden war. Der Reaktionsverlauf entspräche dann folgender Gleichung:

Neben dem erwarteten und tatsächlich entstandenen Reaktionsprodukt liess sich aber noch ein Oel isolieren, welches im Vakuum unzersetzt destillierte und durch mehrmaliges Fraktionieren rein erhalten werden konnte. Bei näherer Untersuchung erwies es sich als ein Monoselenid von der Zusamsetzung $Se(C_6H_5)_2$.

Verbindungen dieser Art können nach Fromm [1]) betrachtet werden als Metalloidbasen, welche Halogene unter Bildung salzartiger Verbindungen addieren z. B.

$$(CH_3)_3N + J_2 = (CH_3)_3NJ_2$$ [2])

und $(p—C_6H_4 \cdot CH_3)_2Te + Br_2 = (p—C_6H_4 \cdot CH_3)_2TeBr_2$ [3])

Demnach konnten die oben erhaltenen Selenderivate, das Phenylselenid und das Diphenyldiselenid, durch Halogenanlagerung näher charakterisiert werden.

Zu diesem Zwecke wurden sie der Bromierung in aetherischer Lösung unterworfen. Dabei zeigte sich, dass das Monoselenid zwei Bromatome und dass das Diselenid vier Bromatome angelagert hatte; gemäss den Gleichungen:

$$Se(C_6H_5)_2 + Br_2 = Se(C_6H_5)_2Br_2$$

$$\begin{matrix} Se—C_6H_5 \\ | \\ Se—C_6H_5 \end{matrix} + Br_4 = \begin{matrix} Br_2 = Se — C_6H_5 \\ | \\ Br_2 = Se — C_6H_5 \end{matrix}$$

Aus dem Monoselenid entstand ein Körper vom Schmelzpunkt von 141°, der sich mit dem von Krafft und Vorster [4]) beschriebenen Diphenylselendibromid identisch erwies. Aus dem Diselenid wurde ein Körper vom Schmelzpunkt 111° erhalten, der durch eine Kohlenwasserstoffbestimmung und durch eine Brombestimmung als das Diphenyldiselentetrabromid erkannt wurde.

---

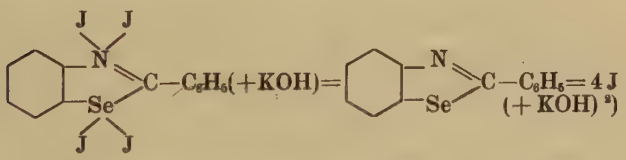
1) Ann. 396, 76.
2) Remsen und Norris, Amer. Chem. Jour. 18, 90.
3) Zeiser, Ber. 28, 1671.
4) Ber. 26, 2818.

Bei der Einwirkung von Natronlauge auf derartige Halogenderivate treten nach Fromm bestimmte Gesetzmässigkeiten auf. Die Zersetzung kann in zwei verschiedenen Richtungen erfolgen und zwar entweder durch Hydrolyse oder durch einfache Halogenabspaltung. Im ersten Falle findet ein Ersatz der Halogenatome durch Sauerstoff statt z. B.:

$$(p\text{–}C_6H_4\cdot CH_3)_2TeBr_2 + 2NaOH = (p\text{–}C_6H_4\cdot CH_3)_2TeO + 2NaBr + H_2O\ ^1)$$

Die hydrolytische Spaltung kann bewirkt werden durch Wasser, Alkalien, Silberoxyd und Silberacetat. Dabei werden die Halogenide in die entsprechenden Oxyde verwandelt.

Im zweiten Falle verläuft die Reaktion unter einfacher Halogenabspaltung, sodass die Metalloidalkyle zurückgebildet werden:



Das Verhalten der oben erhaltenen Bromderivate gegen Natronlauge entsprach vollkommen diesen Gesetzmässigkeiten. Das Diphenylselendibromid wurde nämlich mit Natronlauge hydrolytisch gespalten und ging, wie Krafft und Vorster [3]) gezeigt haben, in das Diphenylselenoxyd über:

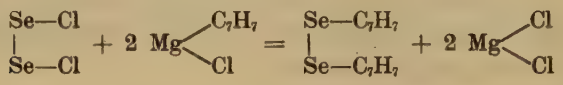
$$Se(C_6H_5)_2Br_2 + 2\,NaOH = Se(C_6H_5)_2O + 2\,NaBr + H_2O$$

---

1) Lederer, Ann. 391, 392.
2) Fromm und Martin, Ann. 401, 179.
3) Ber. 26, 2818.

Aus dem Diphenyldiselentetrabromid erhielt man mit Natronlauge infolge Halogenabspaltung den Ausgangskörper das Diphenyldiselenid zurück.

Während die Reaktionen zwischen dem Selenchlorür und dem Phenylmagnesiumbromid im wesentlichen in der erwarteten Richtung sich abspielten, zeigten sich davon abweichende Erscheinungen als das Selenchlorür mit Benzylmagnesiumchlorid in Reaktion gebracht wurde. Es war zu erwarten, dass bei dieser Reaktion die Chloratome des Selenchlorürs gegen die Benzylreste der Magnesiumalphylverbindungen unter Bildung von Dibenzyldiselenid ausgetauscht werden könnten:



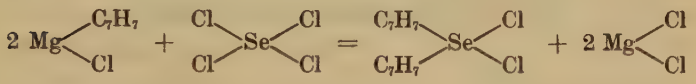
Als nach Beendigung der Reaktion zwischen der Magnesiumalphylverbindung und dem Selenchlorür mit Säure zersetzt und ausgeäthert worden war und der Aether zur Isolierung des zu erwartenden Dibenzyldiselenids abgedunstet wurde, schied sich jedoch zuerst ein Körper aus, der den Schmelzpunkt von 128° zeigte, nur ein Atom Selen enthielt und halogenhaltig war. Nach der Analyse kommt ihm die Formel $Se(C_7H_7)_2Cl_2$ zu.

Die Entstehung dieses halogenhaltigen Körpers lässt sich nur durch die Annahme erklären, dass ein Teil des Selenchlorürs unter Abspaltung von Selen in Selentetrachlorid übergeht:

$$2\,Se_2Cl_2 = SeCl_4 + 3\,Se,$$

wofür auch der Umstand spricht, dass bei der Zer-

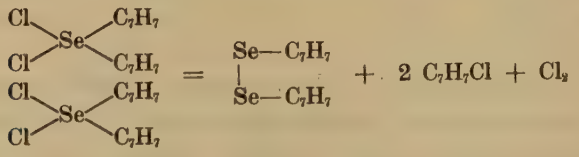
setzung der Reaktionsprodukte mit verdünnter Schwefelsäure eine reichliche Selenabscheidung erfolgt. Das Selentetrachlorid reagiert dann mit dem Benzylmagnesiumchlorid in der Weise, dass zwei Chloratome gegen zwei Benzylreste ausgetauscht werden:



Bestätigt wird diese Annahme durch Versuche, bei welchen man Benzylmagnesiumchlorid auf festes Selentetrachlorid einwirken liess. Dabei entstand ein aus Aether in weissen Nadeln kristallisierender Körper vom Schmelzpunkt 128°, der sich, wie durch Schmelzpunktsprobe festgestellt wurde, identisch mit dem oben erhaltenen Dibenzylselendichlorid erwies.

Beim Versuch, diesen Körper aus Alkohol umzukristallisieren, veränderte er sich und ging in ein chlorfreies Produkt vom Schmelzpunkt 90° über. Das gleiche Produkt kristallisierte auch beim völligen Eindunsten der oben erhaltenen Aetherlösung der Produkte der Grignardreaktion aus und wurde als das erwartete Dibenzyldiselenid erkannt. Die Reaktion verläuft daher, nicht wie erwartet war, unter glattem Austausch des am Selen haftenden Halogens gegen die Benzylgruppen, sondern es geht ein Teil des Selenchlorürs in Selentetrachlorid über, sodass zwei Reaktionen neben einander herlaufen, von denen die eine das erwartete Dibenzyldiselenid liefert, während das Monoselenid der zweiten Reaktion seine Entstehung verdankt.

Noch leichter war es von dem Dibenzylselendichlorid ausgehend durch Behandeln mit Natronlauge zu dem Dibenzyldiselenid zu gelangen. Der Uebergang erfolgte beim Erwärmen mit Natronlauge so glatt, dass die Reaktion quantitativ verfolgt werden konnte. Der Verlauf dieser Reaktion lässt sich vielleicht in folgenden Gleichungen ausdrücken:



$$2\,NaOH + Cl_2 = NaCl + NaClO + H_2O$$

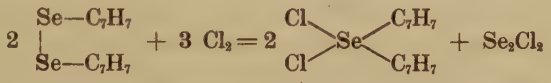
$$C_7H_7Cl + NaOH = C_7H_7OH + NaCl$$

$$C_6H_5CH_2OH + NaClO = C_6H_5 \cdot CHO + NaCl + H_2O$$

Aus zwei Molekülen des Dibenzylselendichlorids werden je ein Molekül Benzylchlorid und ein Atom Chlor abgespalten, sodass die beiden Reste sich zu dem Dibenzyldiselenid vereinigen können. Das abgespaltene Benzylchlorid zerfällt sofort weiter unter Bildung von Benzylalkohol, und dieser wird durch das gleichzeitig abgespaltene Chlor, das nach Fromm besondere Reaktionsfähigkeit zeigt, und wohl intermediär mit der Natronlauge Hypochlorit bildet, zu Benzaldehyd oxydiert.

Ein Beweis für die Berechtigung dieser Annahme über den Reaktionsverlauf wurde dadurch erbracht, dass es gelang den Benzaldehyd zu isolieren und ihn in sein Semicarbazon überzuführen.

In ähnlicher Weise wie bei den Phenylseleniden, wurde auch bei den Benzylverbindungen versucht, Halogenadditionsprodukte zu erhalten. Zunächst wurde daher das Dibenzyldiselenid in Aether- oder Chloroformlösung mit Chlor behandelt. Dabei entstand jedoch nicht das erwartete Tetrachlorid, sondern ein Körper vom Schmelzpunkt 128°. Es ist das Selendibenzyldichlorid wie durch Analyse und Schmelzpunktsprobe festgestellt wurde. Die Umsetzung erfolgt jedenfalls entsprechend der Gleichung:



Es wird also bei der Bildung des Chlorderivates ein Atom Selen abgespalten, das mit dem Chlor in Selenchlorür übergeht. Da das Selenchlorür gegen Alkohol unbeständig ist und damit unter Selenabscheidung reagiert, so musste es sich im Filtrat vom festen Dibenzylselendichlorid nachweisen lassen. Tatsächlich erfolgte auch auf Alkoholzusatz eine reichliche Selenabscheidung aus der vom Chlorderivat abfiltrierten Aether- oder Chloroformlösung. Diese Abscheidung kann nicht etwa auf eine Zersetzung des noch in der Mutterlauge befindlichen Dibenzylselendichlorids zurückgeführt werden; denn dieser Körper ist in der Kälte gegen Alkohol beständig und spaltet in der Wärme mit Alkohol zwar Halogen, niemals aber Selen ab.

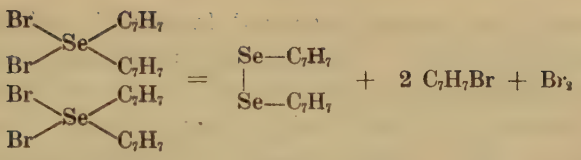
Eine ähnliche Reaktion hat früher Jackson[1]) beobachtet, als er auf das Benzylselenidnitrat Salz-

1) Ann. 179, 10.

säure einwirken liess. Das von ihm dargestellte Produkt war höchstwahrscheinlich das von mir isolierte Dibenzylselendichlorid, das natürlicherweise nicht aus Alkohol umkrystallisiert werden konnte, da es mit Alkohol unter Halogenabspaltung in das Dibenzyldiselenid übergeht.

Da die Chlorierung des Dibenzyldiselenids einen gut charakterisierten Körper, das Dibenzylselendichlorid ergeben hatte, wurde versucht, das Benzylderivat der Bromierung zu unterwerfen, um dadurch Bromderivate zu erhalten, von denen ein den Chlorderivaten analoges Verhalten zu erwarten war. Nach den Erfahrungen, die bei der Chlorierung des Dibenzyldiselenids gemacht worden waren, liess sich ein halogenhaltiges Monoselenid voraussehen. In der Tat gelang es auch bei der Bromierung des Dibenzyldiselenids in ätherischer Lösung einen Körper zu isolieren, der ein Analogon zu dem Dibenzylselendichlorid zu sein schien. Es lag die Vermutung nahe, dass hier der gleiche Reaktionsverlauf wie bei der Chlorierung des Dibenzyldiselenids stattgefunden habe, und es war die Annahme berechtigt, dass ein Körper von der Zusammensetzung $Se(C_7H_7)_2Br_2$ vorläge. Bestätigt wurde diese Annahme durch eine Brombestimmung und durch das Verhalten dieses Körpers beim Behandeln mit alkoholischer Natronlauge in der Hitze. Auch hier wurde Brom abgespalten, das quantitativ bestimmt werden konnte, und es wurde das Dibenzyldiselenid vom Schmelzpunkt 90° zurückgebildet.

Folgende Gleichungen geben den Reaktionsverlauf wieder:



$$2\,NaOH + Br_2 = NaBr + NaOBr + H_2O$$

$$C_7H_7Br + NaOH = C_7H_7OH + NaBr$$

$$C_6H_5 \cdot CH_2OH + NaOBr = C_6H_5 \cdot CHO + NaBr + H_2O$$

Das oben erhaltene Produkt, das den Schmelzpunkt 105,5° zeigt, war somit tatsächlich das Dibenzylselendibromid $Se(C_7H_7)_2Br_2$.

Auch Fromm und Martin[1]) haben die Einwirkung von Brom auf Dibenzyldiselenid näher untersucht. Sie erhielten jedoch in konzentrierter Chloroformlösung ein Tetrabromderivat von der Formel $Se_2(C_7H_7)_2Br_4$, welches einen Schmelzpunkt von 134° hat. Dieser Körper entsteht auch tatsächlich, wie eine Wiederholung des Versuchs unter den gleichen Bedingungen zeigt, in konzentrierter Chloroformlösung bei Anwendung eines Ueberschusses von Brom. Wird jedoch das Brom langsam zu einer etwas verdünnteren Chloroformlösung hinzugegeben, so lässt sich auch das von mir in ätherischer Lösung zuerst erhaltene Dibenzylselendibromid fassen, das aber in Chloroform leicht löslich ist und deswegen von den genannten Autoren nicht isoliert worden ist.

Krafft und Vorster[2]) haben aus dem Diphenylselendibromid durch Einwirkung von 15 prozentiger Natronlauge in der Kälte einen halogenfreien

---

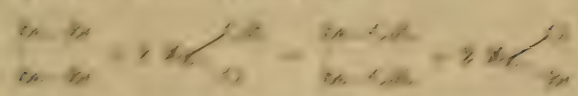
1) Ann. 401, 172.
2) Ber. 26, 2818.

Körper, das Diphenylselenoxyd dargestellt, welches in wässeriger Lösung beim Zusatz von Salzsäure in das Diphenylselendichlorid übergeht. Auch das Dibenzylselendibromid zeigte ganz analoge Eigenschaften. Nach Behandlung mit Natronlauge hinterblieb ein aus trockenem Benzol kristallisierender halogenfreier Körper, der einen Schmelzpunkt von 136° zeigt und der, wie durch eine Kohlenwasserstoffbestimmung festgestellt wurde, als Dibenzylselenoxyd anzusprechen ist. Dieses Oxyd ist in Wasser ohne Zersetzung löslich und beim Behandeln der wässerigen Lösung mit verdünnter Salzsäure bildet sich ein weisser Niederschlag, der aus Aether umkristallisiert, einen Schmelzpunkt von 128° zeigt und identisch mit dem Dibenzylselendichlorid ist, welches durch Behandeln von Dibenzyldiselenid mit Chlor dargestellt worden war.

Es gelingt also auf diese Weise durch vorsichtige Bromierung von Diseleniden in ätherischer Lösung zu bromhaltigen Monoseleniden zu gelangen, deren Halogen durch Sauerstoff ersetzt werden kann:

$$Se_2(C_7H_7)_2 \rightarrow Se(C_7H_7)Br_2 \rightarrow Se(C_7H_7)O$$

Bei der Einwirkung von Selenchlorür auf Benzylmagnesiumchlorid wurde, wie schon erwähnt, Dibenzyldiselenid und Dibenzylselendichlorid erhalten. Da bei dieser Reaktion ein Diselenid und ein halogenhaltiges Monoselenid entstanden war, schien es wünschenswert festzustellen, ob das Halogen von der Magnesiumalphylverbindung oder von der halogenhaltigen Selenverbindung herrührte. Zu diesem Zwecke wurden Selenbromür und Benzylmag-



welches im Vakuum unter einem Druck von 10 mm bei ca. 156° überging und sich identisch erwies mit dem bei der Darstellung des Diphenyldiselenids erhaltenem Nebenprodukte, somit also das Diphenylselenid $Se(C_6H_5)_2$ darstellte. Der Schmelzpunkt des aus dem Oel dargestellten Bromderivates war identisch mit dem des bereits erwähnten Diphenylselendibromids. Zur weiteren Charakterisierung wurde das Bromid nach den Vorschriften von Krafft und Vorster[1]) mit Natronlauge behandelt, wobei es in den Körper $SeO(C_6H_5)_2$ überging. Aus diesem entstand dann durch Behandeln mit Salzsäure das Chlorid von der Formel $Se(C_6H_5)_2Cl_2$, welches ebenfalls von diesen Forschern beschrieben worden ist.

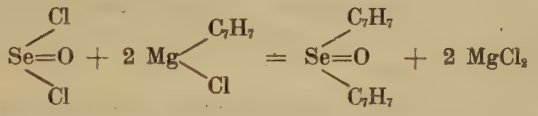
Es wird also bei dieser Reaktion der Sauerstoff unter allen Umständen abgespalten und Körper, die den Sulfoxyden entsprechen, lassen sich auf diesem Wege nicht erhalten. Während bei den entsprechenden Schwefelverbindungen bei der Umsetzung mit Organomagnesiumverbindungen Sulfoxyde entstanden und nur in geringem Masse Sulfide daneben gebildet wurden, können die Selenoxyde nur auf dem Umwege über die Halogenverbindungen erhalten werden, Die Neigung zur Bindung eines Sauerstoffatoms ist bei dem Selenatom, das auch gleichzeitig mit organischen Resten in Verbindung steht, augenscheinlich wesentlich geringer. Dafür dürften auch die Versuche von Krafft und Vorster[2]) sprechen, bei denen Selen mit Sulfobenzid in Reaktion gebracht

---

1) Ber. 26, 2818.
2) Ber. 26, 2813.

wurde. Hier entstand neben schwefliger Säure Diphenyldiselenid, ein sauerstofffreier Körper, und es wurde also nicht nur der Schwefel durch das Selen verdrängt, sondern auch gleichzeitig der Sauerstoff eliminiert.

Aehnliche Resultate wurden bei der Einwirkung von Selenylchlorid auf Benzylmagnesiumchlorid erhalten. Hier hätte ebenfalls durch Austausch der Chloratome gegen die Benzylgruppen ein sauerstoffhaltiger Körper, das Dibenzylselenoxyd entstehen sollen, gemäss der Gleichung:



Es entstand jedoch statt dessen ein chlorhaltiges Monoselenid, das durch eine Kohlenwasserstoffbestimmung und durch eine Chlorbestimmung als das Dibenzylselendichlorid $Se(C_7H_7)_2Cl_2$ erkannt wurde. Es zeigt den Schmelzpunkt von 128°, ging mit alkoholischer Natronlauge in Dibenzyldiselenid über und erwies sich so als vollkommen identisch mit dem chlorhaltigen Körper, der als Nebenprodukt bei der Herstellung von Dibenzyldiselenid erhalten worden war. Es gelang somit auch bei dieser Reaktion nicht ein sauerstoffhaltiges Derivat zu erhalten, sondern es wurde auch hier vom Selenylchlorid der Sauerstoff abgespalten, vielleicht intermediär unter Bildung von Selentetrachlorid.

Es ergibt sich somit aus meinen Versuchen, dass das Verhalten des Selenchlorürs (Se_2Cl_2) und des Selenylchlorids ($SeOCl_2$) nur teilweise mit den

Reaktionen der entsprechenden Schwefelverbindungen übereinstimmt. Analog sind die Reaktionen zwischen Schwefelchlorür und Selenchlorür mit Phenylmagnesiumverbindungen denn hier entstehen in beiden Fällen die theoretisch vorauszusehenden Disulfide und Diselenide. Bei der Reaktion mit Benzylmagnesiumverbindungen zeigen sich jedoch Unterschiede. Während beim Schwefel die normale Reaktion erfolgt, die zum Dibenzyldisulfid führt, verläuft beim Selen die Reaktion in doppelter Richtung. Ein Teil des Chlorürs reagiert normal, sodass sich das Diselenid bildet, ein anderer Teil gibt unter Abspaltung von Selen einen chlorhaltigen Körper, das Monoselendibenzyldichlorid.

In ähnlicher Weise ist auch das Verhalten des Thionylchlorids und des Selenylchlorids verschieden. Während das Thionylchlorid im wesentlichen sauerstoffhaltige Verbindungen, die Sulfoxyde liefert, werden analoge Verbindungen beim Selenylchlorid nicht gebildet. Vielmehr tritt hier eine Abspaltung des Sauerstoffs ein und es entstehen entweder Monoselenide oder ihre Chlorderivate.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial für die anorganischen Selenverbindungen stand mir schwarzes Selen zur Verfügung, das zunächst in Selenchlorür Se_2Cl_2 übergeführt wurde. Für die Darstellung dieses Produktes ergab sich nach verschiedenen Versuchen folgendes Verfahren: Man leitet einen trockenen Chlorstrom in einen mit Selenpulver beschickten R-Kolben. Die Chloraufnahme geht unter starker Erwärmung vor sich und es bildet sich das Selenchlorür, eine dunkelbraunrote Flüssigkeit, die zur Reinigung über Asbest filtriert wurde.

Selenchlorür und Phenylmagnesiumbromid.

2,4 g Magnesiumspähne (1 Atom) werden in einem Kolben mit Rückflusskühler mit 50 ccm Aether überschichtet, worauf man 15,7 g (1 Mol.) Brombenzol aus einem Tropftrichter langsam hinzufliessen lässt. Unter lebhaftem Sieden des Aethers bildet sich Phenylmagnesiumbromid. Dann werden unter guter Kühlung der Organomagnesiumverbindung 11,4 g Selenchlorür ($^1/_2$ Mol.) in 30 ccm Aether

tropfenweise zugesetzt. Unter zischendem Geräusch bilden sich zunächst weisse Produkte, die gegen Ende der Reaktion eine rotbraune Farbe annehmen. Nach vollkommener Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch mit verdünnter eiskalter Schwefelsäure zersetzt und dann ausgeäthert.

Nach dem Verdampfen des Aethers verbleibt ein dunkelbraunes Oel, das im Vakuum fraktioniert wird. Bei 200—208° geht eine dunkelgelbe Flüssigkeit über, die in der Vorlage erstarrt. Dieses feste Produkt, das Diphenyldiselenid, kristallisiert aus Alkohol in schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 62,5°. Von diesem Körper wurde eine Selenbestimmung nach Pearson[1]) ausgeführt. Die Substanz wurde mit Kaliumchlorat und konzentrierter Salpetersäure zerstört: die dabei gebildete Selensäure wurde durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure zu seleniger Säure reduziert. Durch Kochen mit Hydrazinsulfat wurde dann das Selen abgeschieden und bei 105° im Asbeströhrchen getrocknet und gewogen. Die Analyse ergab für Diphenyldiselenid stimmende Werte:

0,1166 g Substanz gaben 0,0590 g Se.

$Se_2(C_6H_5)_2$ Ber. Se 50,71 %
Gef. Se 50,60 %

Tetrabromdiphenyldiselenid.

Zu einer konzentrierten ätherischen Lösung von Diphenyldiselenid lässt man unter guter Kühlung die berechnete Menge Brom (2 Mol.) hinzutropfen. Es

1) Ztschr. f. anal. Ch. 9, 271.

scheidet sich schon nach Zugabe der ersten Tropfen, das Tetrabromdiphenyldiselenid als rotes Pulver aus. Es wird abgesaugt, mit etwas Aether gewaschen und aus Aether umkrystallisiert. Die prachtvollen roten Nadeln schmelzen bei 111° unter Zersetzung. Beim Behandeln mit Natronlauge oder mit Natriumcarbonat gibt die Substanz ihr gesamtes Brom ab und geht in den ursprünglichen Körper, in das Diphenyldiselenid, über. Der Reaktionsverlauf ist so glatt, dass er sich quantitativ verfolgen liess und zur Bestimmung des Broms benutzt werden konnte. Die Substanz wird mit Sodalösung erwärmt bis zur völligen Entfärbung. Darauf wird von dem beim Erkalten erstarrenden Diphenyldiselenid abfiltriert und das Filtrat wird nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitratlösung gefällt.

0,1119 g Substanz gaben 0,1324 g AgBr.

$Se_2(C_6H_5)_2Br_4$	Ber. Br. 50,59 %
	Gef. Br. 50,35 %

Zum Zwecke einer Kohlenwasserstoffbestimmung wurde der Körper mit Bleichromat verbrannt.

0,1945 g Substanz gaben 0,1631 g CO_2 und 0,0316 g H_2O.

$Se_2(C_6H_5)_2Br_4$	Ber. C 22,78 %; H 1,58 %
	Gef. C 22,60 %; H 1,80 %

Diphenylselenid.

Bei der Vakuumdestillation die zur Isolierung des Diphenyldiselenids ausgeführt wurde, gingen beträchtliche Mengen einer bei schon 150° siedenden

Flüssigkeit über. Nach mehrmaligem Fraktionieren zeigte dieses Produkt den Siedepunkt von 159° bei 10 mm Druck, der auf das von Krafft[1]) beschriebene Diphenylselenid hindeutete. Eine Analyse gab die für diesen Körper berechneten Werte:

0,1840 g Substanz gaben 0,4170 g CO_2 und 0,0744 g H_2O.

$Se(C_6H_5)_2$ Ber. C 61,75 %; H 4,29 %
Gef. C 61,81 %; H 4,51 %

Da von Krafft und Vorster ein gut kristallisierendes Bromderivat des Diphenylselenids beschrieben ist, so wurde versucht, an das erhaltene Selenid Brom zu addieren. Das Selenid wurde zu diesem Zweck entweder mit Aether verdünnt, worauf unter Eiskühlung Brom in die Lösung getropft wurde oder es wurde ohne Verdünnungsmittel direkt mit Brom zusammengebracht. Das Bromid scheidet sich sofort in fester Form ab und kristallisiert aus Schwefelkohlenstoff in orangefarbenen Nadeln, die den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 141° zeigen.

Selenchlorür und Benzylmagnesiumchlorid.

2,4 g Magnesiumspähne (1 Atom) werden mit Aether übergossen und mit 12,65 g Benzylchlorid (1 Mol.) in Reaktion gebracht. Dann lässt man unter guter Kühlung eine Lösung von 11,45 g Selenchlorür (½ Mol.) in 30 ccm Aether langsam hinzutropfen. Die entstandenen braunroten Produkte werden mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte

1) Ber. 27, 1761.

vorsichtig zersetzt. Dann wird ausgeäthert und die ätherische Lösung bleibt einige Stunden zum Trocknen über Chlorcalcium stehen. Beim Verdunsten des Aethers kristallieren zunächst weisse Nadeln aus, die an der Saugpumpe abfiltriert werden. Aus der Mutterlauge hinterbleibt nach dem völligen Verdunsten des Aethers ein braunes Oel oder auch manchmal ein fester Körper. Das Oel wurde beim Verreiben mit Methylalkohol fest, und die so entstandenen Kristalle liessen sich ebenso wie die direkt aus der verdunstenden Mutterlauge erhaltenen aus Alkohol umkristallisieren, aus dem sie in strohgelben glänzenden Schuppen herauskamen, die den Schmelzpunkt von 90° zeigten. Die reine Substanz entspricht in allen Eigenschaften dem von Jackson [1]) beschriebenen Dibenzyldiselenid. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung gab auf die Formel $Se_2(C_7H_7)_2$ stimmende Werte.

0,1784 g Substanz gaben 0,3222 g CO_2 und 0,0695 g H_2O.

$Se_2(C_7H_7)_2$ Ber. C 49,35 %; H 4,11 %
Gef. C 49,26 %; H 4,36 %

Die Selenbestimmung wurde nach der Methode von Dennstedt ausgeführt. Die Substanz wurde im Sauerstoffstrom mit doppelter Sauerstoffzuleitung mit Platinquarz verbrannt. Zur Absorption der selenigen Säure wurden 2 Schiffchen mit wasserfreier Soda vorgelegt, die konstant auf 400° erhitzt wurden. Nach

---

1) Ann. 179, 1.

beendeter Verbrennung wurde der Inhalt der Schiffchen quantitativ in ein Becherglas gespült und mit Salzsäure angesäuert. Das Selen wurde mit Hydrazinsulfat gefällt, in einem Goochtiegel abfiltriert, bei 105° getrocknet und gewogen.

0,3440 g Substanz gaben 0,1594 g Se.

$Se_2(C_7H_7)_2$ Ber. Se 46,53 %
Gef. Se 46,33 %

Zur Ermittelung der Zusammensetzung des gleichzeitig entstandenen in weissen Nadeln kristallisierenden Produktes wurde dieses wiederholt aus Aether umkristallisiert und zeigte schliesslich einen Schmelzpunkt von 128°. Gegen Luft und Licht ist die Verbindung nicht ganz beständig: die weissen Nadeln nehmen nach mehrtägigem Stehen eine rosa Farbe an, die auf ausgeschiedenes Selen zurückzuführen ist.

Bei der Verbrennung dieses Produktes ergaben sich beträchtliche Schwierigkeiten, da es Neigung zeigte beim Erhitzen im Sauerstoffstrome zu verpuffen. Die besten Resultate ergaben sich schliesslich, als das Produkt mit Kupferoxydpulver gemischt in einem mit Bleichromat gefüllten Rohr zunächst mit Luft und dann mit Sauerstoff verbrannt wurde. Analysen, die auf diese Methode durchgeführt wurden, gaben folgende Werte:

0,1738 g Substanz gaben 0,3224 g CO_2 und 0,0705 g H_2O.

$Se(C_7H_7)_2Cl_2$ Ber. C 50,58 %; H 4,22 %
Gef. C 50,59 %; H 4,53 %

Da das Produkt auch einen Chlorgehalt qualitativ erkennen liess, mussten Versuche zur Bestimmung des Chlors angestellt werden. Die Methode von Carius, die schon wegen der Gegenwart des Selens misslich erschien, erwies sich als unbrauchbar, da die Einschmelzröhren, auch wenn sie mit grösster Sorgfalt zugeschmolzen worden waren, stets zersprangen. Glücklicherweise gab das Verhalten des Produktes gegen Alkohol und Natronlauge eine Möglichkeit zur Bestimmung des Halogengehalts.

Beim Versuch, die Substanz aus Alkohol umzukristallisieren, entstand nämlich ein anderer halogenfreier Körper, der bei 90° schmolz und in Kristallform und in allen anderen Eigenschaften dem oben beschriebenen Diselenid völlig glich. Der Schmelzpunkt wurde beim Mischen mit dem Diselenid nicht erniedrigt, und eine Analyse des Produktes stimmte auf die Zusammensetzung des Dibenzyldiselenids. Es war also durch die Behandlung mit Alkohol Halogen abgespalten worden, und diese Beobachtung liess die Möglichkeit zu, das Halogen durch Abspaltung zu bestimmen. So wurde eine gewogene Menge Substanz mit Natronlauge und Alkohol unter beständigem Umrühren bis zur Gelbfärbung erhitzt. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde von dem gebildeten Dibenzyldiselenid abfiltriert, mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor mit Silbernitrat gefällt.

0,2898 g Substanz gaben 0,2505 g AgCl.

$Se(C_7H_7)_2Cl_2$ Ber. Cl 21,35 %
Gef. Cl 21,45 %

Umwandlung des Dibenzylselendichlorids in Dibenzyldiselenid.

Die Tatsache, dass Dibenzylselendichlorid mit alkoholischer Natronlauge, wie bereits im theoretischen Teil erwähnt wurde, Chlor abspaltet und in einem chlorfreien Körper vom Schmelzpunkt 90° übergeht, liess es wünschenswert erscheinen, diese Umsetzung näher zu untersuchen und ferner auch den Reaktionsverlauf, der sich bei der Chlorabspaltung vollzieht, näher zu studieren.

Zu diesem Zwecke wurde eine grössere Menge Dibenzylselendichlorid vom Schmelzpunkt 128° mit heissem Alkohol behandelt. Die Lösung färbte sich bald gelb und beim Abkühlen kristallisierte in fettglänzenden gelben Schuppen ein Körper vom Schmelzpunkt 90° aus. Er wurde zur Ausführung einer Kohlenwasserstoffbestimmung mehrmals aus heissem Alkohol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Die Bestimmung ergab Werte, die für die Formel $Se_2(C_7H_7)_2$ stimmten.

0,1573 g Substanz gaben 0,2836 g CO_2 und 0,0617 g H_2O.

$Se_2(C_7H_7)_2$	Ber. C 49,35 %;	H 4,11 %
	Gef. C 49,17 %;	H 4,36 %

Hierbei geht also das Monoselenid $Se(C_7H_7)_2Cl_2$ unter Abgabe seines Chlorgehaltes in einen halogenfreien Körper, in das Dibenzyldiselenid $Se_2(C_7H_7)_2$ über. Da der Uebergang des Dibenzylselendichlorids in das Dibenzyldiselenid, wie früher erwähnt, nur verständlich ist, wenn aus zwei Molekülen des Körpers Benzylchlorid abgespalten wird und da bei der Chlorbestimmung des Dibenzylselendichlorids mit

alkoholischer Natronlauge ein deutlicher Geruch nach Benzaldehyd aufgetreten war, so wurde nun versucht, dieses Spaltungsprodukt wenn möglich zu isolieren.

Zu diesem Zwecke wurde das Dibenzylselendichlorid mit stark verdünnter Natronlauge in einem Fraktionierkölbchen zum Sieden erhitzt und destilliert. Dabei ging mit den Wasserdämpfen ein Öl über, das sich in der Vorlage in kleinen Tropfen abschied. Nun wurde der Inhalt der Vorlage ausgeäthert und der Aether abdestilliert, wobei das Oel, welches den charakteristischen Geruch des Benzaldehyds hatte, zurückblieb. Zur Identifizierung wurde das Produkt mit Semicarbazid behandelt; es schied sich sofort ein weißer Körper ab, der einen Schmelzpunkt von 214° zeigte. Als Vergleichspräparat wurde aus Benzaldehyd und Semicarbazid Benzalsemicarbazon dargestellt, das den Schmelzpunkt 214° besass. Mit dem Semicarbazon des Spaltungsproduktes gemischt, zeigte es keine Erniedrigung des Schmelzpunktes, sodaß damit die Identität genügend nachgewiesen war.

Chlorierung und Bromierung des Dibenzyldiselenids.

Da die Umwandlung des Dibenzylselendichlorids durch Alkohol in ein Diselenid so glatt verlaufen war, lag der Gedanke an eine Umkehrung der Reaktion nahe, und es wurde der Versuch gemacht, das Diselenid durch Behandlung mit Halogen in das Monoselendichlorderivat überzuführen.

In eine gut gekühlte konzentrierte Lösung von Dibenzyldiselenid in Aether oder Chloroform wurde

Chlor eingeleitet. Es schied sich sofort ein Körper in Form von weißen Nadeln aus, der an der Saugpumpe abfiltriert wurde. Mehrmals aus Aether umkristallisiert zeigte er den Schmelzpunkt von 128°. Eine Chlorbestimmung wurde in der oben geschilderten Weise mit alkoholischer Natronlauge ausgeführt.

0,1974 g Substanz gaben 0,1714 g AgCl.

$Se(C_7H_7)_2Cl_2$	Ber. Cl 21,35%
	Gef. Cl 21,48%

Es war also tatsächlich auf diese Weise gelungen in das Diselenid wieder Halogen einzuführen und das mit Alkohol zersetzliche Chlorderivat $Se(C_7H_7)_2Cl_2$ zurückzuerhalten.

Die Selenbestimmung der Substanz wurde nach Pearson ausgeführt, indem eine gewogene Menge mit Kaliumchlorat und konzentrierter Salpetersäure zerstört wurde. Nach dem Eindunsten der Lösung wurde die gebildete Selensäure durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure zu seleniger Säure reduziert, das Selen mit Hydrazinsulfat gefällt, im Goochtiegel bei 105° getrocknet und gewogen.

0,3984 g Substanz gaben 0,0954 g Se.

$Se(C_7H_7)_2Cl_2$	Ber. Se 23,84%
	Gef. Se 23,95%

Wie bereits im theoretischen Teil durch eine Formel erläutert worden ist, muß sich bei der Ueberführung des Diselenids in ein Monoselenid Selen abspalten, welches mit überschüssigem Chlor unter

Bildung von Selenchlorür reagiert und als solches im Aether gelöst bleibt. Da Selenchlorür beim Versetzen mit Alkohol Selen abscheidet, gelang es leicht, dieses Nebenprodukt nachzuweisen. Das schwach gelb gefärbte Filtrat wurde mit Alkohol versetzt, worauf sofort die Fällung des Selens als roter Niederschlag erfolgte.

Es gelang jedoch nicht, weder in Aether- noch in Chloroformlösung das Dibenzyldiselenid durch weitere Behandlung mit Chlor in ein Tetrachlorid von der Formel $Se_2(C_7H_7)Cl_4$ überzuführen, welches das Analogon zu dem von Fromm und Martin[1]) erhaltenen Tetrabromid wäre. Diese beiden Forscher ließen Brom auf eine gut gekühlte Lösung von Dibenzyldiselenid in Chloroform einwirken und erhielten auf diese Weise ein Tetrabromid von der Formel $Se_2(C_7H_7)Br_4$, welches einen Schmelzpunkt von 134° zeigt. Wiederholungen dieser Versuche bestätigten diese Beobachtung, jedoch konnte neben dem Tetrabromid in geringen Mengen ein Körper isoliert werden, der aus Aether in schwachgelben Nadeln kristallisierte und einen Schmelzpunkt von 105,5° zeigte.

Um diesen in Aether schwer löslichen Körper zu isolieren, da er das dem Dichlorid entsprechende Dibromid sein konnte, wurde nun die Bromierung in Aetherlösung ausgeführt.

Zu einer gut gekühlten ätherischen Lösung von Dibenzyldiselenid ließ man eine auf 2 Atome berechnete Menge Brom hinzutropfen. Schon nach Zugabe der ersten Tropfen schied sich ein Körper in gelben Nadeln ab. Nach Beendigung der Reaktion wurde an der Saugpumpe abfiltriert und mit wenig

1) Ann. 401, 177.

Aether gewaschen. Zur Reinigung wurde der Körper wiederholt aus Aether umkristallisiert und zeigte einen Schmelzpunkt von 105,5°. Von diesem Körper wurde eine Brombestimmung ausgeführt und zwar durch Schmelzen einer abgewogenen Menge dieser Verbindung mit Natriumhydroxyd im Nickeltiegel. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und das Brom mit Silbernitrat gefällt. Das Bromsilber wurde im Goochtiegel abfiltriert, getrocknet und gewogen. Die Bestimmung lieferte Werte, die der Formel $Se(C_7H_7)_2Br_2$ zukommen.

0,1574 g Substanz gaben 0,139 g AgBr.

$Se(C_7H_7)_2Br_2$	Ber. 37,88 % Br
	Gef. 37,74 % Br

Die Eigenschaften des Dibenzylselendibromids entsprechen völlig denen des Dibenzylselendichlorids. In Chloroform löst es sich außerordentlich leicht, und diesem Umstand ist es wohl zuzuschreiben, daß dieses Zwischenprodukt von Fromm und Martin nicht beobachtet worden ist.

Dibenzylselenoxyd.

Krafft und Vorster[1]) haben bereits in der Phenylreihe aus dem Diphenylselendibromid durch Behandlung mit Kalilauge den entsprechenden Oxykörper, das Diphenylselenoxyd, dargestellt. Dieselbe Reaktion wurde nun bei dem Benzylderivat versucht und zwar mit demselben Erfolge.

1) Ber. 26, 2818.

4 g des Dibenzylselendibromids wurden mit einem Ueberschuß von 15%iger Kalilauge verrieben und schwach erwärmt. Die gelbe Farbe ging hierbei bald in weiß über, dann wurde der weiße Körper rasch abgesaugt, im Vakuum getrocknet und aus heißem Benzol umkristallisiert. Das reine Produkt war halogenfrei, schmolz bei 136° und war in Wasser ohne Zersetzung löslich. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung ergab Resultate, die der Formel $SeO(C_7H_7)_2$ zukommen.

0,1286 g Substanz gaben 0,2846 g CO_2 und 0,0599 g H_2O.

$SeO(C_7H_7)_2$ Ber. C 60,61 %; H 5,05 %
Gef. C 60,36 %; H 5,21 %

Versetzte man die wässerige Lösung des Dibenzylselenoxyds mit Salzsäure, so schied sich ein weißer Körper ab, der wiederholt aus Aether umkristallisiert einen Schmelzpunkt von 128° zeigte und der, wie durch Schmelzpunktsprobe festgestellt wurde, identisch mit dem Dibenzylselendichlorid war, welches, wie oben erwähnt, durch Chlorierung des Dibenzyldiselenids erhalten wurde. In ihrer Bildungsweise und ihrem Verhalten entsprechen diese Dibenzylmonoselenderivate genau den Phenylderivaten von Krafft und Vorster:

$$Se(C_6H_5)Br_2 \rightarrow SeO(C_6H_5)_2 \rightarrow Se(C_6H_5)_2Cl_2$$
$$Se(C_7H_7)Br_2 \rightarrow SeO(C_7H_7)_2 \rightarrow Se(C_7H_7)Cl_2$$

Einwirkung von Selenbromür auf Benzylmagnesiumchlorid.

Das Selenbromür, eine dunkelrotbraune Flüssigkeit, wurde dargestellt, indem man zu einer Mischung von 15,9 g Selen und 45 g Schwefelkohlenstoff 16 g

Brom zutropfen ließ. Der Schwefelkohlenstoff wurde abdestilliert und das Selenbromür über Asbest filtriert.

2,4 g Magnesiumspähne (1 Atom) werden mit Aether übergossen und mit 12,65 g Benzylchlorid (1 Mol.) zur Reaktion gebracht. Dann läßt man unter guter Kühlung eine Lösung von 15,9 g Selenbromür (½ Mol.) in 40 ccm Aether langsam hinzufließen. Die entstandenen dunkelbraunroten Produkte werden mit eiskalter Schwefelsäure zersetzt und dann wird mit Aether aufgenommen. Beim allmählichen Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung kristallisiert in sehr geringer Menge ein schwachgelber Körper aus, der sowohl für sich allein als auch mit dem Dibenzylselendibromid gemischt bei 105,5° schmilzt, und somit mit diesem identisch ist. Nach dem völligen Abdampfen des Aethers hinterbleibt ein dunkles Oel, welches mit Methyl- und Aethylalkohol verrieben, fest wird. Aus Alkohol umkristallisiert zeigt der Körper den Schmelzpunkt von 90° und wird dadurch als das Dibenzyldiselenid erkannt. Mit einem Vergleichspräparat von Dibenzyldiselenid gemischt schmilzt der Körper ebenfalls bei 90°.

Einwirkung von Selenylchlorid auf Organomagnesiumverbindungen.

Das Selenylchlorid wurde nach Clausnitzer[1]) dargestellt, indem man je ein Molekül seleniger Säure und Selentetrachlorid im Bombenrohr auf ca. 180° er-

1) Ann. 196, 272.

hitzte. Die Reaktion ging nach folgender Gleichung vor sich:

$$SeO_2 + SeCl_4 = 2\,SeOCl_2.$$

Das Selenylchlorid, eine schwachrötliche Flüssigkeit, wurde im Vakuum destilliert und ging unter einem Druck von 14 mm bei ca. 78° über.

Einwirkung von Selenylchlorid auf Phenylmagnesiumbromid.

2,4 g Magnesiumspähne (1 Atom) werden mit trockenem Aether überschichtet und mit 15,7 g Brombenzol (1 Mol.) in Reaktion gebracht. Dann läßt man unter guter Kühlung eine Lösung von 8,3 g Selenylchlorid (½ Mol.) in 30 ccm Aether zufließen. Es scheiden sich weiße unlösliche Produkte ab, die gegen Ende der Reaktion rotbraun werden. Nach Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure wird ausgeäthert. Nach Verdampfen des Aethers hinterbleibt ein bernsteingelbes Oel, dessen Hauptanteil bei einer Destillation im Vakuum bei 159° und 11 mm Druck farblos übergeht. Dieses Oel, das denselben Siedepunkt zeigt wie das Diphenylselenid, welches als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Selenchlorür auf Phenylmagnesiumbromid entstand, wurde zur weiteren Identifizierung nach den Angaben von Krafft mit Brom behandelt. Das erhaltene Bromid, welches den in der Literatur[1]) angegebenen Schmelzpunkt von 141° zeigt, wurde durch Verreiben mit 15%iger Kalilauge in das Oxyd

1) Ber. 26, 2820.

$SeO(C_6H_5)_2$ übergeführt. Es kristallisiert in weißen glänzenden Schuppen aus Benzol und schmilzt bei 113—114°. Aus dem Oxyd entstand in wässeriger Lösung beim Behandeln mit Salzsäure das Chlorid $Se(C_6H_5)_2Cl_2$, ein weißer Körper, der einen Schmelzpunkt von 180° hat. Es dürfte somit einwandsfrei nachgewiesen sein, daß das Oel das Diphenylselenid ist.

Einwirkung von Selenylchlorid auf Benzylmagnesiumchlorid.

2,4 g Magnesiumspähne (1 Atom) werden mit trockenem Aether überschichtet und mit 12,6 g Benzylchlorid (1 Mol.) zur Reaktion gebracht. Dann gibt man unter guter Kühlung tropfenweise eine Lösung von 8,3 g Selenylchlorid ($^1/_2$ Mol.) in 30 ccm Aether hinzu. Nach Zersetzung der Reaktionsprodukte mit kalter, verdünnter Schwefelsäure wird ausgeäthert. Bei dem Verdunsten des Aethers kristallisiert ein Körper in weißen Nadeln aus, der aus Aether umkristallisiert einen Schmelzpunkt von 128° zeigt. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung lieferte folgende Werte:

0,1645 g Substanz gaben 0,3041 g CO_2 und 0,0662 g H_2O.

$Se(C_7H_7)_2Cl_2$ Ber. C 50,58 %; H 4,22 %

Gef. C 50,42 %; H 4,50 %

Die Chlorbestimmung wurde in der früher beschriebenen Weise durch Abspaltung mit alkoholischer Natronlauge ausgeführt.

0,1843 g Substanz gaben 0,1602 g AgCl

$Se(C_7H_7)_2Cl_2$ Ber. Cl 21,35 %
Gef. Cl 21,50 %

Es entsteht also bei dieser Reaktion nicht der erwartete sauerstoffhaltige Körper, sondern ein sauerstofffreies Chlorderivat, da, wie im theoretischen Teil erwähnt, die Neigung zur Bildung von Analogen der Sulfoxyde nicht besteht.

Einwirkung von Selentetrachlorid auf Benzylmagnesiumchlorid.

Die praktische Durchführung dieses Versuches konnte nicht in so einfacher Weise erfolgen wie bei den oben erwähnten Reaktionen zwischen den anderen Selenhalogeniden und Organomagnesiumverbindungen möglich gewesen war. Es ergaben sich Schwierigkeiten, die einerseits in der Wahl eines geeigneten Lösungsmittels für Selentetrachlorid und andererseits in der leichten Zersetzlichkeit dieses Körpers an der Luft lagen.

Die Versuchsanordnung zur Einwirkung des Selentetrachlorids auf Benzylmagnesiumchlorid läßt sich nun in folgender Weise variieren. Entweder gibt man eine in Benzol gelöste abgewogene Menge Selentetrachlorid tropfenweise zum Benzylmagnesiumchlorid hinzu oder man trägt eine pulverisierte abgewogene Menge festes Selentetrachlorid in die Magnesiumverbindung ein, oder man kann endlich das Benzylmagnesiumchlorid auf festes Selentetrachlorid fließen lassen. Von diesen

drei Möglichkeiten erwiesen sich die beiden ersten als unbrauchbar, da sich das Selentetrachlorid in Benzol ziemlich schwer löst und da es sich beim Abwägen unter Wasseraufnahme leicht zersetzt. So blieb nur noch der dritte Weg übrig, nämlich Benzylmagnesiumchlorid auf festes Selentetrachlorid einwirken zu lassen, das aus gewogenen Mengen Selen im Reaktionsgefäß selbst unmittelbar vor dem Zusammenbringen mit der Organomagnesiumverbindung dargestellt wurde.

Zu diesem Zwecke wurde ein R-Kolben von ca. 200 ccm Inhalt mit der auf $^1/_{20}$ Mol. Selentetrachlorid berechneten Menge Selen beschickt. Beim Einleiten eines Chlorstromes ging zuerst das Selen unter Wärmeentwicklung in Selenchlorür über; dann entsteht bei der weiteren Einwirkung von Chlor das Selentetrachlorid, welches sich als feste weiße Kruste an den Wandungen des Kolbens absetzt. Nun wurde in bekannter Weise die Organomagnesiumverbindung dargestellt. In einem ca. $^1/_2$ l fassenden Rundkolben, der mittels eines doppelt durchbohrten Stopfens einen Rückflußkühler und einen zweimal rechtwinklig gebogenen Tropftrichter trug, wurden 2,4 g Magnesiumspähne (1 Atom) mit trockenem Aether überschichtet. Dann gab man 12,65 g Benzylchlorid (1 Mol.) tropfenweise hinzu. Unter lebhaftem Sieden des Aethers ging das Magnesium in Lösung. Das so entstandene Benzylmagnesiumchlorid ließ man nun in den R-Kolben einfließen, der das Selentetrachlorid enthielt und der daher zu diesem Zweck mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehen worden war. Dann zerdrückte man vorsichtig kleine Portionen der an der

Wandung festhaftenden Kruste des Selentetrachlorids und rührte gut um. Der Aether geriet dabei trotz guter Kühlung ins Sieden. Nachdem nun auf diese Weise alles Selentetrachlorid in Reaktion gebracht worden war, wurde das Reaktionsgemisch noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionsprodukte wurden darauf mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure zersetzt und mit Aether aufgenommen. Beim Verdunsten des Aethers schied sich ein Körper in weißen glänzenden Nadeln aus, der mehrfach aus Aether umkristallisiert den Schmelzpunkt von 128° zeigte, und der mit einem Vergleichspräparat von Dibenzylselendichlorid gemischt denselben Schmelzpunkt gab.

Die vorliegende Arbeit wurde während der Zeit vom Sommersemester 1913 bis Sommersemester 1914 in den chemischen Universitätslaboratorien zu Greifswald und Marburg angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Strecker,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, bin ich zu wärmsten Danke verpflichtet für vielfache Anregung und das liebenswürdige Interesse, das er mir stets entgegenbrachte.

Ferner gestatte ich mir an dieser Stelle

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. v. Auwers

für das mir bezeugte Wohlwollen meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 12. Mai 1890 wurde ich, Artur Willing, evangelischen Bekenntnisses und preußischer Staatsangehörigkeit, zu Dittersbach (Bez. Breslau) geboren. Den ersten Unterricht erhielt ich in der Volksschule zu Löwenberg i. Schles. Von Ostern 1900 bis Ostern 1907 besuchte ich die dortige Realschule und trat dann in die Obersekunda der Oberrealschule zu Weißenfels a. S. ein. Diese Anstalt verließ ich Ostern 1910 mit dem Zeugnis der Reife.

Alsdann begann ich mit dem Studium der Naturwissenschaften an der Universität Breslau (Ostern 1910 bis Ostern 1911). In Greifswald widmete ich mich darauf besonders der Chemie (Ostern 1911 bis Michaelis 1913) und legte dort am 24. Juni 1912 das Verbandsexamen ab. Im Wintersemester 1913 bezog ich die Universität Marburg, wo ich meine Studien beendete und am 31. Juli 1914 das Examen rigorosum bestand. Seit dem 1. Oktober 1914 bin ich Assistent am Chemischen Institut der Kgl. Universität Münster i. W.